

# APPARATUS AND METHOD FOR ELECTROLYTICALLY DEPOSITING COPPER ON A SEMICONDUCTOR WORKPIECE

**Publication number:** JP2002506927 (T)

**Publication date:** 2002-03-05

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**






- **international:** C23C28/00; C23C28/02; C25D3/38; C25D5/10; C25D7/12;  
H01L21/288; H01L21/445; H01L21/768; H05K3/42;  
C23C28/00; C23C28/02; C25D3/38; C25D5/10; C25D7/12;  
H01L21/02; H01L21/70; H05K3/42; (IPC1-7): C25D3/38;  
C23C28/00; C23C28/02; C25D7/12; H01L21/288; H01L21/445

- **European:** C25D7/12; C25D3/38; C25D5/10; H01L21/288E;  
H01L21/768C3B; H01L21/768C3H; H01L21/768C3S2;  
H01L21/768C4

**Application number:** JP20000536908T 19990322

**Priority number(s):** US19980045245 19980320; US19980085675P 19980515;  
WO1999US06306 19990322

**Also published as:**

 WO9947731 (A1)  
 US6277263 (B1)  
 US6290833 (B1)  
 CN1293719 (A)  
 CN1246504 (C)

more >>

Abstract not available for JP 2002506927 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9947731 (A1)**

This invention employs a novel approach to the copper metallization of a workpiece, such as a semiconductor workpiece. In accordance with the invention, an alkaline electrolytic copper bath (35) is used to electroplate copper onto a seed layer (30), electroplate copper directly onto a barrier layer material, or enhance an ultra-thin copper seed layer which has been deposited on the barrier layer using a deposition process such as PVD. The resulting copper layer provides an excellent conformal copper coating that fills trenches, vias, and other microstructures in the workpiece. When used for seed layer enhancement, the resulting copper seed layer provides an excellent conformal copper coating that allows the microstructures to be filled with a copper layer having good uniformity using electrochemical deposition techniques. Further, copper layers that are electroplated in the disclosed manner exhibit low sheet resistance and are readily annealed at low temperatures.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-506927

(P2002-506927A)

(43) 公表日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 5 D 3/38	1 0 1	C 2 5 D 3/38	1 0 1 4 K 0 2 3
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	4 K 0 2 4
	28/02	28/02	4 K 0 4 4
C 2 5 D 7/12		C 2 5 D 7/12	4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	M

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-536908(P2000-536908)  
 (86) (22) 出願日 平成11年3月22日(1999.3.22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年9月13日(2000.9.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/06306  
 (87) 国際公開番号 WO99/47731  
 (87) 国際公開日 平成11年9月23日(1999.9.23)  
 (31) 優先権主張番号 09/045, 245  
 (32) 優先日 平成10年3月20日(1998.3.20)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/085, 675  
 (32) 優先日 平成10年5月15日(1998.5.15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

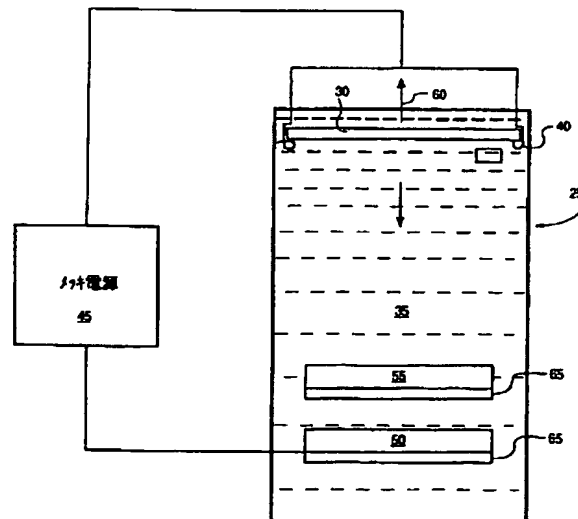
(71) 出願人 セミトウル・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国モンタナ州59901カリスベ  
 ル・リザーブドライブ655  
 (72) 発明者 チエン, リンリン  
 アメリカ合衆国モンタナ州59901カリスベ  
 ル・ホーソーンアベニュー121  
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 作業部材の上に金属を電解により沈着させる装置および方法

## (57) 【要約】

本発明では半導体の作業部材を銅メッキするために新規方法が用いられる。本発明に従えばアルカリ性の銅電解質浴(35)を使用して種子層(30)の上に銅を電気メッキするか、障壁層の上に銅を直接電気メッキするか、或いはPVDのような沈着法により前以て障壁層の上に沈着された極端に薄い銅の種子層を強化する。得られた銅の層はトレンチ、パイアスおよび作業部材の他の微小構造を充填する優れた均一性をもった銅の被膜を与える。種子層を強化するのに使用する場合には、得られた銅の層は電気化学的沈着法を用い良好な均一性をもった銅の層で微小構造を充填することができる優れた均一な銅の被膜を与える。さらに、本発明方法で電気メッキされた銅の層はシートの抵抗が小さく、低温において容易に焼鈍される。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 硫酸銅、硫酸アンモニウム、錯化剤およびエチレングリコールを含む電気メッキ浴を用い、作業部材の表面に銅の層を電気メッキする工程を含むことを特徴とする作業部材に金属構造物を被覆する方法。

【請求項2】 電気メッキ浴はさらに硼酸を含んでいることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 錯化剤はED、EDTAおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 硫酸銅、硼酸および錯化剤を含む電気メッキ浴を用い、作業部材の表面に銅の層を電気メッキする工程を含むことを特徴とする作業部材に金属構造物を被覆する方法。

【請求項5】 錯化剤はED、EDTAおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 錯化剤はクエン酸であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項7】 表面に障壁層が沈着している作業部材にメッキにより連結された構造物を被覆する方法において、該方法は

(a) 厚さが約500Å以下の極端に薄い金属の種子層を障壁層の上につくり

(b) さらに余分の金属を沈着させて強化された種子層をつくることにより該極端に薄い種子層を強化し、この際該強化された種子層の厚さを、作業部材の内部に分布した実質的に凹んだ特徴をもつ側壁上のすべての点において、作業部材の外側に配置された表面上の種子層の公称の厚さの約10%以上であるようにする工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項8】 さらに沈着させる余分の金属が銅であることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】 極端に薄い種子層は電気化学的沈着工程を含む方法によって強化されることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項10】 電気化学的沈着工程はアルカリ性の浴の中で行なわれるこ

とを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】 アルカリ性の浴は金属イオンおよび該金属イオンを錯化する効果をもつ試剤を含んでいることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】 工程(a)でつくられる極端に薄い金属の種子層は物理蒸着法でつくられる請求項7記載の方法。

【請求項13】 工程(a)でつくられる極端に薄い金属の種子層は厚さが約50～約500Åであることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項14】 工程(a)でつくられる極端に薄い金属の種子層は厚さが約100～約250Åであることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項15】 錯化剤はEDTA、EDおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれる1種またはそれ以上の錯化剤から成ることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項16】 錯化剤はEDTAから成り、浴中のEDTA濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項17】 錯化剤はEDを含み、電解質浴中のEDの濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項18】 錯化剤はEDTAを含み、電解質浴中のEDTAの濃度は0.1～0.4Mの範囲にあることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項19】 錯化剤はクエン酸を含み、電解質浴中のクエン酸の濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項20】 作業部材に対し酸性電解質溶液中でさらに電気化学的沈着工程を行ない、連結された構造物の生成に必要な厚さまで金属の沈着を完成させる工程をさらに含んでいることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項21】 該浴中で電気化学的な沈着を行なった後、酸性の電解質溶液中でさらに電気化学的に銅を沈着させる前に、作業部材に対して洗滌を行なう工程をさらに含むことを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項22】 集積回路を製造するための多数の装置を含む製造ラインの中で、集積回路をつくるのに使用される作業部材の表面に銅のメッキにより連結された構造物を被覆するのに使用される多数の装置の中の一つまたはそれ以上の

装置において、該一つまたはそれ以上の装置は

作業部材の表面に伝導性の極端に薄い種子層を被覆する装置、および  
伝導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化し、銅の連結されたメッキ構造物の大部分を表す予め定められた厚さになるまで、該種子層を後で銅の連結用のメッキを電気化学的に被覆するのに適するようにする装置を含んでいることを特徴とする装置。

【請求項23】 該被覆装置はさらに作業部材の障壁層の表面に伝導性の極端に薄い銅の種子層を被覆する装置によって規定されていることを特徴とする請求項22記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項24】 該被覆装置はさらにPVD法を使用して作業部材の障壁層の表面に伝導性の極端に薄い銅の種子層を被覆する装置によって規定されていることを特徴とする請求項22記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項25】 該被覆装置はさらにCVD法を使用して作業部材の障壁層の表面に伝導性の極端に薄い銅の種子層を被覆する装置によって規定されていることを特徴とする請求項22記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項26】 伝導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化する装置はさらに錯化剤を有するアルカリ性の銅浴を用い銅を電気化学的に沈着させることにより伝導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化する装置によって規定されていることを特徴とする請求項23記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項27】 極端に薄い種子層を電気化学的に強化する工程は、少なくとも1.1ボルトにほぼ等しいかそれよりも大きい大きさのメッキ電圧で行なわれることを特徴とする請求項26記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項28】 アルカリ性の浴のpHは約9.0以上であることを特徴とする請求項26記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項29】 錯化剤はEDTAを含んでいることを特徴とする請求項26記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項30】 錯化剤はEDを含んでいることを特徴とする請求項26記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項31】 錯化剤はカルボン酸またはその塩を含んでいることを特徴

とする請求項26記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項32】 錯化剤はクエン酸またはその塩を含んでいることを特徴とする請求項31記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項33】 酸性の銅浴を使用して銅を電気化学的に沈着させることにより伝導性の極端に薄い種子層の上にさらに銅の層を電気化学的に付加する装置をさらに含んでいることを特徴とする請求項26記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項34】 極端に薄い種子層の電気化学的な強化は酸性の銅浴におけるメッキ電圧の大きさよりも大きいメッキ電圧で行なわれることを特徴とする請求項33記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項35】 銅の層をさらに電気化学的に付加する装置へ導入する前に作業部材を洗滌する装置がさらに含まれていることを特徴とする請求項34記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項36】 表面の上に沈着した障壁層を含む作業部材にメッキによる連結構造物を被覆する方法において、該方法は

(a) 厚さが約500Å以下の極端に薄い金属の種子層を該障壁層の上につくり、

(b) 錯化剤で錯化された銅イオンを有するアルカリ性の電解質浴の中で作業部材に対し電気化学的に銅を沈着させ、極端に薄い銅の種子層の上に付加的に銅を沈着させて該種子層を強化する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項37】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層は物理蒸着法によってつくられることを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項38】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層の厚さは約50～約500Åであることを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項39】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層の厚さは約100～約250Åであることを特徴とする請求項38記載の方法。

【請求項40】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層の厚さは約200Åであることを特徴とする請求項39記載の方法。

【請求項41】 アルカリ性の電解質浴のpHは少なくとも9.0であるこ

とを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項42】 電解質浴中の銅イオンは硫酸銅によって与えられることを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項43】 電解質浴中の硫酸銅の濃度は0.03～0.25Mの範囲にあることを特徴とする請求項42記載の方法。

【請求項44】 硫酸銅の濃度は約0.1Mであることを特徴とする請求項42記載の方法。

【請求項45】 銅の錯化剤はEDTA、EDおよびクエン酸から成る群から選ばれる銅の錯化剤から成ることを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項46】 錯化剤はEDTAを含み、電解質浴中のEDTAの濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項45記載の方法。

【請求項47】 錯化剤はEDを含み、電解質浴中のEDの濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項45記載の方法。

【請求項48】 錯化剤はEDTAを含み、電解質浴中のEDTAの濃度は0.1～0.4Mの範囲にあることを特徴とする請求項45記載の方法。

【請求項49】 錯化剤はクエン酸を含み、電解質浴中のクエン酸の濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項45記載の方法。

【請求項50】 クエン酸の濃度は0.1～0.4Mの範囲にあることを特徴とする請求項49記載の方法。

【請求項51】 酸性の電解質溶液中において作業部材に対しさらに電気化学的に銅を沈着させ、銅の連結構造物をつくるために必要な厚さまで銅の沈着を完成させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項52】 工程(b)の後で且つ酸性の電解質溶液中で電気化学的に銅をさらに沈着させる前に、作業部材を洗滌する工程をさらに含むことを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項53】 作業部材の面に分布した多数の凹んだ構造、および作業部材の内部に分布した実質的に凹んだ特徴をもつ側壁上のすべての点において、作業部材の外側に配置された表面上の種子層の公称の厚さの約10%以上の厚さを有する強化された種子層を含むことを特徴とする作業部材。

【請求項54】 実質的にすべての凹んだ特徴をもつ側壁の厚さは約20%以上であることを特徴とする請求項54記載の作業部材。

【請求項55】 硫酸銅、硫酸アンモニウムおよびエチレングリコールを含むことを特徴とする銅の電気メッキ溶液。

【請求項56】 さらに錯化剤を含むことを特徴とする請求項55記載の溶液。

【請求項57】 硫酸銅、硼酸および錯化剤を含むことを特徴とする銅の電気メッキ溶液。

【請求項58】 錯化剤はED、EDTAおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれることを特徴とする請求項57記載の溶液。

【請求項59】 錯化剤はクエン酸であることを特徴とする請求項57記載の溶液。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

マイクロ電子装置を製作する際、1種またはそれ以上の金属メッキ層を被覆する工程はしばしば全製作工程中の重要な工程であることが多い。金属メッキ層は読出し／書込みヘッドのような別々のマイクロ電子部品の製造に使用することができるが、もっと多くは半導体の作業部材のような作業部材上につくられる相互連結部材に使用される。例えばこのような構造物は集積回路の装置を連結するのに使用される。

## 【0002】

ここで使用されるいくつかの言葉を基本的に理解することは、本発明の主題を理解する上で読者の助けになるであろう。この目的のために本明細書に使用されるいくつかの言葉の基本的な言葉を下記に説明する。

## 【0003】

単一メッキ単位という言葉は基質に対して外側にある作業部材の複合体単位として定義される。複合体単位は一つまたはそれ以上の金属構造物から成っている。

## 【0004】

基質は1種またはそれ以上のメッキ単位が上部に沈着した材料の基本層である。基質は例えば半導体のウエハ、セラミックスのブロック等であることができる。

## 【0005】

作業部材は少なくとも一つの基質を含む対象物として定義され、さらにいくつかの材料の層または構造機素、例えば一つまたはそれ以上のメッキ単位を基質の上に含んでいることができる。

## 【0006】

集積回路は半導体材料の内部および半導体の表面の上に載せられた誘電材料の内部につくられた装置が互いに連結された集合体である。半導体の内部につくることができる装置はMOSトランジスター、二極トランジスター、ダイオードおよび拡散抵抗素子を含んでいる。誘電体の内部につくることができる装置は薄膜

抵抗体および蓄電器である。典型的には直径8インチの単一の珪素ウエハの上に100個以上の集積回路のダイス型（ICチップ）がつくられる。各ダイス型に使用される装置は誘電体内部につくられた伝導性の経路によって相互に連結されている。典型的には隣接した準位が誘電体の層で分離された二つまたはそれ以上の準位の伝導性の経路が相互連結部材として使用される。現在使用されている技術では伝導体および誘電体としてそれぞれアルミニウム合金および酸化珪素が典型的に使用されている。

#### 【0007】

単一のダイス型の装置間において電気信号の伝播の遅延により集積回路の挙動が制限される。特にこれらの遅延によって集積回路が電気信号を処理する速度が制限される。伝播の遅延が大きいと集積回路が電気信号を処理できる速度が減少し伝播の遅延が小さいとこの速度が増加する。従って集積回路の製造業者は伝播の遅延を減少させる方法を探索している。

#### 【0008】

それぞれの相互連結経路に対し、信号の伝播の遅延は遅延時間  $\tau$  によって規定することができる。E. H. Stevens, Intervonnect Technology, QMC, Inc., 1993年6月号参照のこと。遅延時間  $\tau$  は集積回路上のトランジスタ間の信号の伝達に関係しているから、 $\tau$  に対する近似式は下記で与えられる。

#### 【0009】

$$\tau = RC [1 + (V_{SAT}/R I_{SAT})]$$

この式においてRおよびCはそれぞれ連結経路に対する等価抵抗およびキャパシタンスであり、 $I_{SAT}$ および $V_{SAT}$ はそれぞれ信号を連結経路に与えるトランジスタに対し電流の飽和が起こる際の飽和（最大）電流および電源に対するドレイン（drain to source）電位である。経路の抵抗は伝導性材料の抵抗率  $\rho$  に比例する。経路のキャパシタンスは誘電材料の比誘電率  $K_e$  に比例する。 $\tau$  の値が小さいと、 $V_{SAT}/R I_{SAT}$  の比が小さくなるのに十分な大きな電流密度の電流が連結線に流れる必要がある。従って高性能の集積回路を製作するには高い電流密度の電流を流し得る  $\rho$  が低い伝導体と  $K_e$  が低い誘電体を使用し

なければならない。

#### 【0010】

この上記の基準に合わせるためには、最も好適な連結構造物として酸化珪素の誘電体の内部でアルミニウム合金の線の代わりに $K_0$ が低い銅の連結線がよく用いられる。「Copper Goes Mainstream: Low- $k$  to Follow」、Semiconductor International, 1997年11月号、67～70頁参照。銅フィルムの抵抗値は $1.7 \sim 2.0 \mu\Omega\text{cm}$ の範囲にあり、アルミニウム合金フィルムの抵抗値は $3.0 \sim 3.5 \mu\Omega\text{cm}$ の範囲にある。

#### 【0011】

銅の有利な性質にも拘わらず、銅は期待されるほど広くは連結材料として使用されていなかった。これは少なくとも部分的には銅のメッキを沈着させることが困難であり、さらに障壁層の材料を存在させる必要があることによるものである。障壁層の必要は、銅が珪素の結合部に拡散してゆき、基質の中につくられた半導体装置の電気的特性を変化させることに由来する。銅の層に沈着させてこのような拡散を防ぐ前に、例えば窒化チタン、窒化タンタル等からつくられた障壁層を珪素の接合部および任意の介在する層の上部に配置しなければならない。

#### 【0012】

半導体の作業部材に銅のメッキを被覆するいくつかの方法が最近開発された。このような一つの方法は化学蒸着法(CVD)であり、この方法では気相の銅組成物を熱分解および／または反応させることにより障壁層の表面に薄い銅のフィルムを生成させる。CVD法の結果位相幾何学的な種々の形状の上に銅を均一に(conformal)被覆することができるが、全メッキ層に対して適用する場合この方法は費用がかかる。

#### 【0013】

他の公知の方法である物理蒸着法(PVD)は、CVD法に比べ障壁層の上に比較的良好な接着性をもった銅の層を容易に沈着させることができる。しかしPVD法の欠点の一つは、微小構造物、例えば半導体の作業部材の表面にあるヴァイアス(vias)およびトレンチ(trench)を充填するのに使用した場

合、不均一な (non-conformal) 段階的な被覆を生じることである。例えばこのような不均一な被覆の結果、底部において、特に半導体装置のトレんチの側壁の所で銅の沈着が少なくなる。

#### 【0014】

PVDの場合銅の層がトレんチの中に不適切に沈着してメッキ層の面の中に連結線をつくっている様子を図1に例示する。図示のように、適切な量の銅がトレんチ下方の部分の内部に沈着する前に、トレんチの上部は効果的に「狭まって潰れている (pinched off)」。その結果開いた空隙が生じ、設計されたように電気信号を運ぶメッキ線的能力が著しく損なわれる。

#### 【0015】

銅を電着する方法は銅のメッキ層を沈着させる費用的に最も効果的な方法であることが見出されている。経済的に実行可能であることの他に、この沈着方法では連結構造物として機械的にも電気的にも適した実質的に均一な銅のフィルムが得られる。しかしこの方法は一般に電気伝導層に銅を被覆する場合だけに適している。この場合一般に下地になる電気伝導性の種子層を作業部材に被覆した後、電着工程を行なう。障壁層の材料に銅を電着させる方法はこれまで工業的に実行可能なものがなかった。

#### 【0016】

本発明では(1)適切な接着性をもった均一な銅の層を障壁層に対して被覆し、(2)適切な沈着速度でこれを行なうことができ、(3)工業的に実行可能である銅の金属メッキ処理法が必要であるということが認識されている。

#### 【0017】

##### (本発明の概要)

本発明では半導体の作業部材のような作業部材の銅メッキを行なう新規方法を使用する。本発明に従えば、アルカリ性の銅電解質浴を使用して種子層の上に銅を電気メッキするか、銅を直接障壁層材料の上に電気メッキするか、或いはPVDのような沈着法を使用して障壁層の上に沈着させた極端に薄い銅の種子層の強化を行なう。得られた銅層は作業部材のバイヤス、トレんチおよび他の微小構造を充填する均一な優れた銅の被膜を与える。種子層の強化に使用する場合には、

得られた銅の種子層は電気化学的沈着法を用い微小構造を良好な均一性をもった銅の層で充填することができる均一な優れた銅被膜を与える。さらにこの方法で電気メッキされた銅の層はシートの抵抗が小さく、低温において容易に焼鈍される。

#### 【0018】

上記のように本発明方法は作業部材のメッキ層をつくるのに使用される広い範囲の工程に適用することができる。作業部材は例えば処理して集積回路または他のマイクロ電子機素をつくるための半導体作業部材であることができる。種子層を強化する方法も本発明への適用性を限定することなく記載されている。

#### 【0019】

表面の上に障壁層を沈着させた作業部材にメッキした連結構造物を被覆する方法も記載されている。この方法は障壁層の上に極端に薄い金属の種子層をつくる工程を含んでいる。極端に薄い種子層は約500 Å以下の厚さを有し、以後の金属沈着工程のための種子層として使用できる任意の金属からつくることができる。このような金属には例えば銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金等が含まれる。次いで別の沈着工程において他の別の金属をその上に沈着させ、主要金属の沈着に使用するのに適した強化された種子層をつくることにより極端に薄い種子層を強化する。強化された種子層は、作業部材の内部に配置された実質的にすべての凹んだ特徴をもつ側壁のすべての点において、作業部材の外側の表面上の種子層の公称の厚さの約10%以上の厚さをもっている。

#### 【0020】

本発明方法の特定の具体化例に従えば、銅を含む金属メッキ用の連結構造物をつくる。このためには錯化剤を有するアルカリ性の浴を使用する電気化学的な銅沈着法を半導体の作業部材に対して行なうことにより極端に薄い層を強化する。銅の錯化剤はEDTA、EDおよび多価カルボン酸、例えばクエン酸またはその塩から成る群から選ばれる少なくとも1種の錯化剤であることができる。

#### 【0021】

本発明においては、ブランケット・メッキ (b l a n k e t   p l a t i n g

）、凹んだ微小構造の充填メッキ法、および種子層の強化用のメッキ法に適した種々のメッキ浴組成物も記載されている。種子層の強化を行なうために銅を電気メッキするための好適な溶液は硫酸銅、硼酸および錯化剤を含んでいる。錯化剤はED、EDTAおよび多価カルボン酸、例えばクエン酸から成る群から選ばれることが好ましい。この溶液はまたブランケット・メッキおよび凹んだ微小構造の充填メッキにも適している。

#### 【0022】

得られた銅フィルムの抵抗率を改善するメッキ溶液も記載されている。このメッキ溶液は硫酸銅、硫酸アンモニウムおよびエチレングリコールを含んでいる。この溶液はまたブランケット・メッキおよび凹んだ微小構造の充填メッキにも適している。

#### 【0023】

(本発明の詳細な説明)

本発明では半導体の作業部材のような作業部材の銅メッキを行なう新規方法を使用する。本発明に従えば、アルカリ性の銅電解質浴を使用して種子層の上に銅を電気メッキするか、銅を直接障壁層材料の上に電気メッキするか、或いはPVDのような沈着法を使用して障壁層の上に沈着させた極端に薄い銅の種子層の強化を行なう。さらにメッキ層を被覆する方法が記載されている。本発明方法は実質的な数の種々の異なった金属組成物に関連して使用できるが、本明細書に記載された特定の具体化例は銅を含むメッキ層の被覆に関連するものである。このためにはPVDのような沈着法を用い障壁層の上に予め沈着させた極端に薄い銅の種子層を強化するためにアルカリ性の銅の電解質浴を使用する。強化された銅の種子層は、後ででき化学的な沈着法を使用し良好な均一性をもった銅の層でトレんチおよびバイヤスを充填し得る優れた均一な銅被膜を与える。

#### 【0024】

トレんチ5のような微小構造、即ち銅のメッキで充填すべき微小構造の断面図が図2Aに示されており、これは本発明における種子層を強化する態様を説明するのに用いられる。図示のように例えば窒化チタンまたは窒化タンタルの薄い障壁層10が半導体の装置の表面の上に、或いは図2Aに示されているように二酸

化珪素のような誘電体8の上に沈着されている。障壁層10は銅が基質の中につくられた半導体の装置へ移動するのを防ぐ作用をする。使用する特定の障壁材料に依存し、種々の公知の方法、例えばCVDまたはPVDの中の任意のものを使用して障壁層を沈着させることができる。好ましくは障壁層の厚さは約100～300Åである。

#### 【0025】

障壁層を沈着させた後、極端に薄い銅の種子層15を障壁層10の上に沈着させる。得られた構造物を図2Bに示す。好ましくはCVDまたはPVDのような蒸着法を使用して銅の種子層15をつくる。適切な接着性と銅の被覆率を得るためには、通常比較的厚い(1000Å)銅の種子層が必要である。しかし種子層を被覆するためにPVD蒸着法を用いる場合、このような厚い種子層は幾何学的形状が小さいトレンチを塞いでしまうという問題を生じる。

#### 【0026】

種子層の被覆に関する伝統的な考えとは異なり、例示された具体化例の銅の種子層15は極端に薄く、厚さは約50～約500Å、好ましくは約100～約250Å、最も好ましくは約200Åである。この極端に薄い銅の種子層はCVDまたはPVD、或いは両方の組合せで沈着させることができる。しかしPVDは、比較的良好的な接着性をもって障壁層の上に銅を容易に沈着させ得るから、好適な被覆法である。従来法に使用されるような比較的厚い種子層ではなく、銅の極端に薄い種子層を沈着させることにより、トレンチが狭まって潰れることを避けることができる。

#### 【0027】

極端に薄い種子層15を使用すると、一般にそれ自身のもつ固有の問題が導入される。これらの問題のうち最も深刻なものの一つは、このような極端に薄い層が一般に均一に障壁層10を被覆しないことである。即ち20の所におけるように側壁上において空隙または非連続的な種子層の領域が極端に薄い種子層15の中に存在することが多く、そのため後で電気化学的に沈着される銅の層が区域20の中に適切に被覆されなくなる。さらに極端に薄い種子層は21の所におけるような尖った部分を含み、これは後で電解により沈着される金属層の均一性に悪

影響を与える。このような尖った部分21は他のもっと平らな区域に比べ高い割合で銅が沈着する高電位区域を生じる。従って種子層15は種子層を被覆した後に典型的に使用される伝統的な電着法に十分適しているとは云えない。

#### 【0028】

本発明では、後の電気化学的な種子層の強化法と組み合わせると、極端に薄い種子層を使用できることが見出された。このためには半導体の作業部材を後の処理工程にかけ、ここでさらに付加的な量の銅18を極端に薄い種子層に被覆し、種子層を強化する。銅をさらに沈着させて強化した種子層を図2Cに示す。図2Cに示されているように、図2Bの空隙または非連続的な区域20は充填され、実質的にすべての障壁層10は銅で被覆されている。

#### 【0029】

側壁の階段部分の被覆率、即ち側壁の底部22の所での種子層の厚さ対作業部材の外側に配置された側23の所における種子層の最低の厚さの比が少なくとも10%に達するまで種子層の強化工程を継続することが好ましい。さらに好ましくは側壁の階段部分の被覆率は少なくとも約20%である。このような側壁の階段部分の被覆率は半導体の作業部材の凹んだ構造の実質的にすべての部分に存在する。しかし半導体の作業部材の内部に分布している或る種の凹んだ構造ではこれらの側壁の階段部分の被覆率に達しないこともある。例えば半導体の作業部材の周辺の縁の所にあるこのような構造はこれらの階段部分の被覆率に達しないことがある。同様に或る種の凹んだ構造の所にある欠陥または不純物が所望の被覆率に達するのを妨げることもある。作業部材の外側の所における強化された種子層の公称の厚さは500～1600Åの範囲であることが好ましい。

#### 【0030】

本発明方法の具体化例は銅のメッキに関連して説明されているが、全体的な沈着を行なう前に極端に薄い種子層を強化する基本的原理は電気メッキを行ない得る他の金属または合金にも適用することができる。このような金属には、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、銅-亜鉛、ニッケル-鉄、コバルト-鉄等が含まれる。

#### 【0031】



極端に薄い銅の種子層を強化するのに適した装置25の模式図を図3に示す。この装置はまたブランケット・メッキ層および／または凹んだ微小構造を完全に充填するためのメッキを被覆するのにも適している。図示のように、半導体ウエハ30のような半導体の作業部材を電気メッキ溶液の浴35の中に面を下向きにして配置する。電気メッキ槽の陰極としてウエハ30をメッキ用の電源45に接触させるために1個またはそれ以上の接点40が備えられている。陽極50は浴35の中に配置され、メッキ用の電源45に連結されている。陽極50とウエハ／陰極30の間に拡散器55を配置することが好ましい。ウエハ30は強化工程中軸60の周りに回転させることができる。陽極50にはその後側に誘電遮蔽65が備えられ、これはメッキ浴の液の流入する方向に面している。

#### 【0032】

上記のように、本発明の或る種の態様は新規にして有用なメッキ溶液に関する。これらの溶液はブランケット・メッキ、凹んだ微小構造の完全な充填、種子層の強化等に使用することができる。種子層を強化するための好適な電解質浴溶液は銅イオンが錯化剤と錯化したアルカリ性の銅浴である。メッキ浴の種々の成分に対する好適な組成および濃度範囲には下記の通りである。

#### 【0033】

1. 硫酸銅：0.03～0.25 M（好ましくは0.04 M）；
2. 錯化剤：錯体対金属の比が1～4、好ましくは2；
3. 硼酸：0.01～0.5 M（好ましくは0.05 M）；
4. pH：5～13、好ましくは9.5。

#### 【0034】

好適な銅イオン源は硫酸銅（ $\text{CuSO}_4$ ）である。硫酸銅の浴中の濃度は好ましくは0.03～0.25 Mの範囲、さらに好ましくは約0.1 Mである。

#### 【0035】

本発明に使用するのに適した錯化剤は銅イオンと安定な錯体をつくり、水酸化銅の沈澱を防ぐ。エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、エチレンジアミン（ED）、クエン酸、およびその塩は特に適した銅の錯化剤であることが見出された。浴中の錯化剤対硫酸銅のモル比は好ましくは1～4の範囲、さらに好ましくは

約2である。このような錯化剤は単独で、互いに組み合わせて、また1種またはそれ以上の他の錯化剤と組み合わせて使用することができる。

#### 【0036】

電解質浴はpHが少なくとも9.0に保たれていることが好ましい。所望の9.0またはそれ以上の値にpHを調節または保持するためには、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、または水酸化ナトリウムが使用される。クエン酸またはED浴に対する好適なpHは約9.5であり、EDTA浴に対する好適なpHは約12.5である。上記のように、錯化剤は高pH値において銅が沈殿するのを防ぐ助けをする。

#### 【0037】

アルカリ性の銅浴にさらに他の成分を加えることができる。例えばクエン酸またはEDを錯化剤として使用した場合、硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )はpHを9.5に保持する助けとなり、錯化剤としてEDTAを含む電解質浴に加えた場合、光沢の高い銅の沈着物を与える。硼酸を加える場合、浴中の濃度は0.01~0.5Mの範囲であることが好ましい。

#### 【0038】

一般に浴の温度は20~35℃の範囲であることができ、25℃が好適である。銅を電解により沈着させて銅の種子層を強化するための電流密度は1~5ミリアンペア/ $\text{cm}^2$ であることができ、銅の種子層を強化するメッキ時間は約1~約5分間で十分である。メッキの波形は例えば周期が2ミリ秒で使用率が50%の前向き周期パルスであることができる。

#### 【0039】

アミンを含まない酸の錯化剤、例えばクエン酸のような多価カルボン酸またはその塩はEDTAまたはEDを使用するよりも好適である。EDTAおよびEDはアミン基を含んでいる。これらのアミン基はウエハを洗滌して乾燥した後もしばしば半導体作業部材の表面に残留する。その後の処理、特に写真平板処理のような処理は、これらのアミン基が存在することによって生じる反応のために妨害を受ける。例えばアミン基はフォトレジスト材料の露光および/または硬化に伴う化学反応を妨害する。従って電着工程の後で写真平板法を行なうような処理で

はアミンを含まない錯化剤が特に適している。

#### 【0040】

クエン酸のような多価カルボン酸を使用するさらに他の利点は、銅をメッキする電位の大きさがEDTAを含む浴中で銅をメッキする電位の大きさよりも大きいことによって生じる。このことは図4Aおよび4Bに例示されており、ここで図4Aはクエン酸に対する電流-電位曲線であり、図4BはEDTA浴に対する電流-電位曲線を示す。電気メッキは対応する電流が急激に増加する電圧の所で起こる。このメッキ電圧は電着電位とも呼ばれ、錯化剤としてクエン酸を用いる浴に対しては図4Aに示されるように-1.25ボルトであり、錯化剤としてEDTAを用いる浴では図4Bに示されるように約-1.0ボルトである。電流のピーク（クエン酸を含む浴では70、70'、EDTAを含む浴では72、72'）は限界電流であり、これはメッキ溶液中の銅イオンの質量輸送および濃度によって主として決定される。図示のように、電流および特定のメッキ電圧の大きさは基質材料に僅かに依存している。異なった基質に対する結果は図4Aおよび4Bに図示されており、ここで70および72は銅の基質材料に対する曲線であり、70'および72'は酸化銅を被覆した銅から成る銅基質材料に対する曲線である。同じ電解質の中で酸化物で被覆された銅では余分のピークが生じていることが認められる。これらのピークはアルカリ性で電気化学的に銅が沈着する前に酸化銅が電気化学的に還元されて銅になることに関連している。

#### 【0041】

アルカリ性の浴中で高いメッキ電位で電着された銅の層は、酸性の浴中で低いメッキ電位で電着された銅の層に比べ、下地の障壁層に対する接着性が良いと考えられている。銅が障壁層に接着するためには、銅イオンは障壁層の表面において薄い酸化された或いは汚染された層を透過するのに十分なエネルギーをもって障壁層の表面に衝突しなければならない。従って大きな大きさをもったメッキ電位で電着した銅の層は、小さな大きさのメッキ電位を用いてメッキされた層に比べ、メッキ工程中露出した障壁層に対し良く接着する。この因子は、PVDの銅と電気化学的に沈着させられた銅との間の銅間の化学結合と組み合わせられ、優れた電氣的性質並びに障壁接着性をもった強化された種子層を与える。このような

特性はブランケット・メッキ、完全な充填メッキ、パターン・メッキ等にも望ましいことである。

#### 【0042】

本発明においては沈着した銅フィルムの抵抗率はメッキ浴溶液の抵抗率と直接関連していることが見出された。従って溶液の抵抗率を下げるのを助ける添加剤は沈着したフィルムの抵抗率をそれに応じて低下させる。

#### 【0043】

実験の結果は硫酸アンモニウムを添加するとメッキ浴溶液の抵抗率が、従って沈着したフィルムの抵抗値が著しく下がることを示している。異なった量の硫酸アンモニウムに対して得られたシートの抵抗を図4Cで比較する。図から判るように、高温で焼鈍を行なったものまたは行なわないもののいずれに対しても、硫酸アンモニウムを含まない浴でシートの最も大きな抵抗が得られた。痕跡量の硫酸アンモニウムを浴の中に加えた浴のpHを調節するために水酸化アンモニウムを使用した場合、シートの抵抗は76から23に低下した。硫酸アンモニウムの濃度を0.1Mから0.5Mに増加させると、それに対応してシートの抵抗は連続的に減少した。

#### 【0044】

硫酸アンモニウムは沈着した銅の層のシートの抵抗を減少する助けとなるが、得られた銅フィルムの均一性を減少させることが実験の結果示された。しかし硫酸アンモニウム含有溶液にエチレングリコールを加えると、得られた沈着物の均一性は実質的に増加する。図4Dはエチレングリコールの濃度と硫酸アンモニウムを0.2M含むメッキ溶液の伝導度との間の関係を示す。

#### 【0045】

硫酸アンモニウムを含むメッキ浴の種々の成分濃度と好適な組成および濃度範囲は次の通りである。

#### 【0046】

1. 硫酸銅：0.03～0.5M（好ましくは0.25M）；
2. 錯化剤：錯体対金属の比は1～4、好ましくは2；
3. 硫酸アンモニウム：0.01～0.5M、好ましくは0.3M；および

4. 硼酸：0.00～0.5M、好ましくは0.2M。

上記のように、このような浴の組成はブランケット・メッキ、パターン・メッキ、完全充填メッキ、および種子層を強化するのに使用することができる。

#### 【0047】

再び本発明の特定の種子層を強化する態様を参照すれば、図2Cの強化された種子層は後で電気化学的に銅を沈着させるのに適している。このような後で行なう銅の沈着は獅子層を強化するのに用いられる装置の内部でアルカリ性の浴で行なうことができる。その後で沈着した銅の抵抗率を低下させる助けとなる低温焼鈍処理を行なうことができる。このような低温における焼鈍工程は好ましくは約250℃以下の温度で、さらに好ましくは約100℃以下の温度で行なわれる。低K-誘電材料を使用して銅の構造物を絶縁する場合には、焼鈍温度の上限は誘電材料の劣化温度よりも低い温度に選ばなければならない。

#### 【0048】

上記のアルカリ性の浴組成物は全体的な電気化学的沈着工程に使用することができるが、酸性の環境下において後で銅を沈着させることができ、この場合メッキ速度はアルカリ性のメッキ浴に伴う対応する速度よりも実質的に速い。そのためには半導体の作業部材を脱イオン水で十分洗滌する装置の中に移送し、次いでメッキ浴が酸性である図3の装置と同様な装置に移す。例えば一つの適当な銅浴は170g／リットルの $H_2SO_4$ 、17g／リットルの銅および70ppmの塩素イオン、並びに有機性の添加剤を含んでいる。有機性の添加剤はメッキ反応に対し絶対に必要なものではない。むしろ有機添加剤は所望のフィルム特性をつくり、ウエハ表面の凹んだ構造をより良く充填するのに使用することができる。有機添加剤は平滑剤、光沢剤、湿潤剤および靱性強化剤を含んでいる。トレンチ5が電気化学的に沈着した銅の付加的な層22で実質的に充填されるのはこの沈着工程の間である。得られた充填された断面を図2Dに示す。この方法で充填した後、障壁層およびトレンチの上に沈着した銅の層を任意の適当な方法で除去し、図2Eに示されるように銅のメッキとそれに付属した障壁材料をもつトレンチ5だけを残す。

#### 【0049】

銅の種子層を強化するためにアルカリ性の電解質浴を使用すると、種子層の強化を行なわないで銅浴を使用する場合に比べ特に有利である。PVDの銅の種子層を沈着させた後、典型的には銅の種子層を酸素を含む雰囲気に出す。酸素は容易に銅を酸化銅に変える。種子層を酸素含有雰囲気に出した後、酸性の銅浴を使用して銅を種子層の上にメッキすると、酸性の銅浴は生成した酸化銅を溶解し、種子層に空隙が生じ、種子層の上に沈着した銅の層の均一性が悪くなる。本発明の具体化例に従ってアルカリ性の銅浴を使用すると、金属銅に対する種子層の表面の所で酸化銅を実質的に減少させることによりこの問題を避けることができる。アルカリ性の銅浴の他の利点は、メッキされた銅が酸性の銅浴からメッキされたものに比べ障壁層に対し遥かに良好な接着性を有していることである。本発明の種子層強化態様の他の利点は下記の実施例から判るであろう。

#### 【0050】

##### 実施例1

種子層の強化を行なった場合および行なわなかった場合における酸性の銅メッキの比較

200 ÅのPVDによる銅の種子層を用い半導体ウエハ1、2および3をそれぞれ被覆した。本発明に従いウエハ1および2はそれぞれクエン酸およびEDTA浴から強化された種子層をもっていた。浴の組成は次の通りである。

#### 【0051】

ウエハ1に対する浴：0.1 Mの $\text{CuSO}_4$  + 0.2 Mのクエン酸 + 0.05 Mの $\text{H}_3\text{BO}_3$ を脱イオン水中に含む。pH 9.5、温度25℃。

#### 【0052】

ウエハ2に対する浴：0.1 Mの $\text{CuSO}_4$  + 0.2 MのEDTA + 0.05 Mの $\text{H}_3\text{BO}_3$ を脱イオン水中に含む。pH 12.5、温度25℃。

#### 【0053】

ウエハ3に対しては種子層の強化を行なわなかった。

#### 【0054】

この3枚のウエハに対し次に同一条件下において酸性の銅浴から1.5 μmの銅層をメッキした。公称の厚さ1.5 μmの銅の層が沈着した後、シートの抵抗の測

定から推測した3枚のウエハの均一性を下記の表で比較する。

【0055】

【表1】

ウエハ	強化浴	電流密度	不均一性
			標準偏差(%, 1 $\sigma$ )
1	クエン酸	3分、2mA/cm <sup>2</sup>	7.321
2	EDTA	3分、2mA/cm <sup>2</sup>	6.233
3	なし	0	46.10

【0056】

上記表1の結果から判るように、本発明方法により種子層の強化を行なうと、種子層の強化を行なわなかった場合（不均一性46%）に比べ優れた均一性が得られる（不均一性6～7%）。このことは1.5 $\mu$ の銅を電気メッキで沈着させた後における視察によるウエハの観測の結果と一致している。ウエハのこのような視察による検査によれば、種子層の強化を行なわなかった場合、ウエハ上においてウエハ電極の接点の所に欠陥が存在することが明らかになった。

【0057】

図5、6Aおよび6BはSEM（走査電子顕微鏡）を用いて撮った写真である。図5においてはトレンチ85のような微小構造を含む半導体ウエハの表面上に極端に薄い種子層が沈着している。図示のように、トレンチの下隅部に空隙の領域が存在している。図6Aにおいてはクエン酸を錯化剤とした浴の中で上記方法により種子層が強化された。この強化により後で電気化学的に銅をメッキして沈着させるのに非常に適した均一な銅の種子層が得られた。

【0058】

図6Bは錯化剤としてEDTAを含む浴中で強化した種子層を示す。得られた種子層はトレンチの側壁から尖った部分として突き出した大きな粒径を示している。これらの側壁の粒子の突出部が存在すると、後で電気化学的な沈着によりトレンチを充填することが困難になる。何故ならこのような突出部によって局所的にメッキ速度が高くなり、それによって後で行なう電気化学的な沈着が不均一に

なるからである。この効果は寸法の小さい凹んだ微小構造の場合に特に顕著である。従って小さい微小構造を充填する場合にはクエン酸のような錯化剤の方が好適である。クエン酸を含む銅浴に対するのと同様な結果が錯化剤としてEDTAを用いた場合にも得られた。

#### 【0059】

図7は上記の方法を適用するのに適した半導体製造ライン90の一部を模式的に示している。製造ライン90は蒸着装置または装置の組95および銅の電気化学的な沈着装置または装置の組100を含んでいる。装置／装置の組95と100との間のウエハの移送は手で行なうか、或いは自動移送機構105を用いて行なうことができる。好ましくは自動移送機構105により容器の中に入れるかまたは同様な環境で作業部材を移送する。別法として移送機構105は該装置／装置の組を連結しているきれいな雰囲気の中で個別的に或いは開いた運搬具の中に入れてウエハを移送することができる。

#### 【0060】

操作する場合、蒸着装置／装置の組95を使用して極端に薄い銅の種子層をライン90で処理される半導体作業部材の少なくとも一部に被覆する。これはPVD被覆法を用いて行なうことが好ましい。次に極端に薄い種子層を被覆した作業部材に対し例えば処理ステーション110の所で電気化学的な種子層の強化を行なう。処理ステーション110は図3に記載された方法で構成することができる。強化が完了した後、作業部材に対し完全な電気化学的沈着による充填操作を行ない、この場合銅のメッキを所望の連結されたメッキの厚さになるまで被覆する。この後の工程はステーション110で行なうことができるが、好ましくは他の処理ステーション115で行ない、ここで酸性のメッキ浴を存在させて銅のメッキを沈着させる。ステーション115へ移送する前に、作業部材をステーション112において脱イオン水で洗滌することが好ましい。ステーション110、112および115の間のウエハの移送はウエハ運搬システム120によって自動化することができる。電気化学的沈着装置の組100は例えば米国マサチューセッツ州KalisPELLのSemitool, Inc.製のLT210<sup>TM</sup>型またはEquinox<sup>TM</sup>型のメッキ装置を用いて実装することができる。



## 【0061】

本発明の基本的な概念から逸脱することなく上記システムの種々の変形を行なうことができる。上記においては一つまたはそれ以上の特定の具体化例を参照して本発明を詳細に説明したが、特許請求の範囲に記載された本発明の精神および範囲を逸脱することなく多くの変形を行ない得ることは当業界の専門家には明らかであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

完全にPVD法による銅によってつくられた連結線の断面図。

## 【図2A～2E】

本発明の一具体化例に従って被覆された際の種々の材料の層を示す半導体作業部材の断面図。

## 【図3】

極端に薄い種子層を強化するのに適した装置の模式図。

## 【図4A】

錯化剤としてクエン酸のような多価カルボン酸を使用したメッキ溶液の電流－電位曲線を示すグラフ。

## 【図4B】

錯化剤としてEDTA、即ちアミン含有メッキ溶液を使用したメッキ溶液の電流－電位曲線を示すグラフ。

## 【図4C】

硫酸アンモニウムを含みまた含まない浴の溶液から沈着させた銅フィルムに対する焼鈍温度によるシートの抵抗の変化。

## 【図4D】

硫酸アンモニウムを含みまた含まない照合溶液中におけるエチレングリコールの濃度の関数としてメッキ溶液の伝導率を示すグラフ。

## 【図5】

極端に薄い種子層の走査電子顕微鏡写真。

## 【図6A】

クエン酸浴中で強化した極端に薄い種子層を示す走査電子顕微鏡写真。

【図6B】

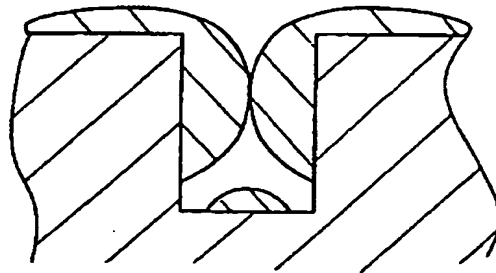
E D T A 浴中で強化した極端に薄い種子層を示す走査電子顕微鏡写真。

【図7】

本発明の種子層強化工程を実現するのに適した半導体製造ラインの一部の模式図。

【図1】

**Fig. 1**



【図2A～2E】

Fig. 2A

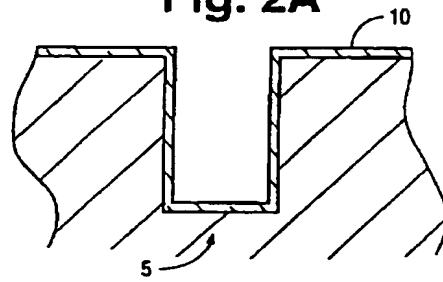


Fig. 2B

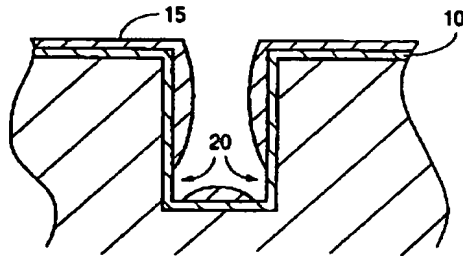


Fig. 2C

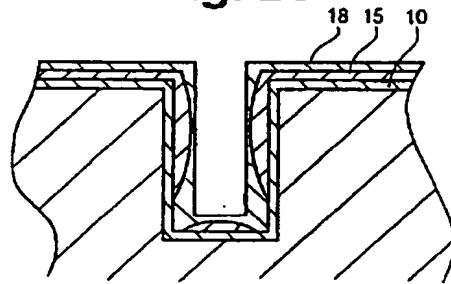


Fig. 2D

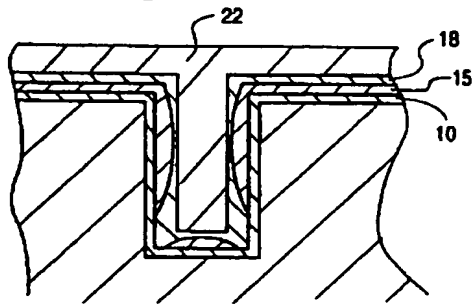
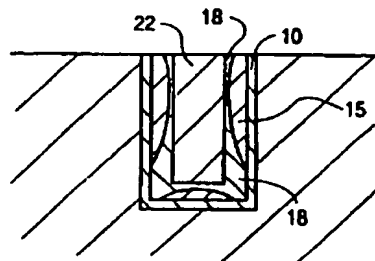
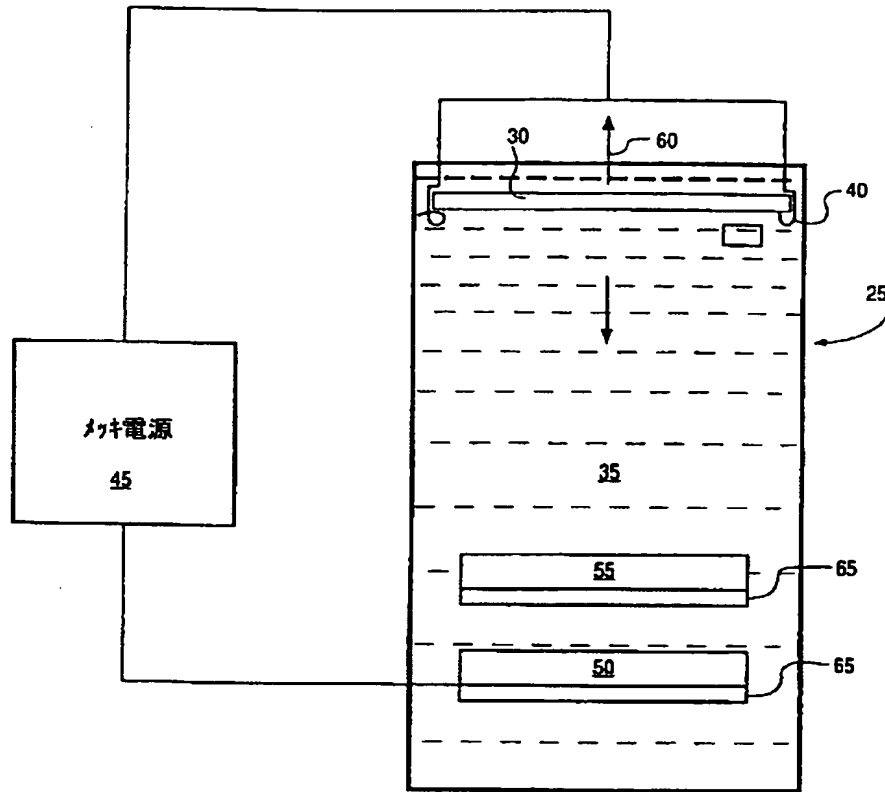


Fig. 2E

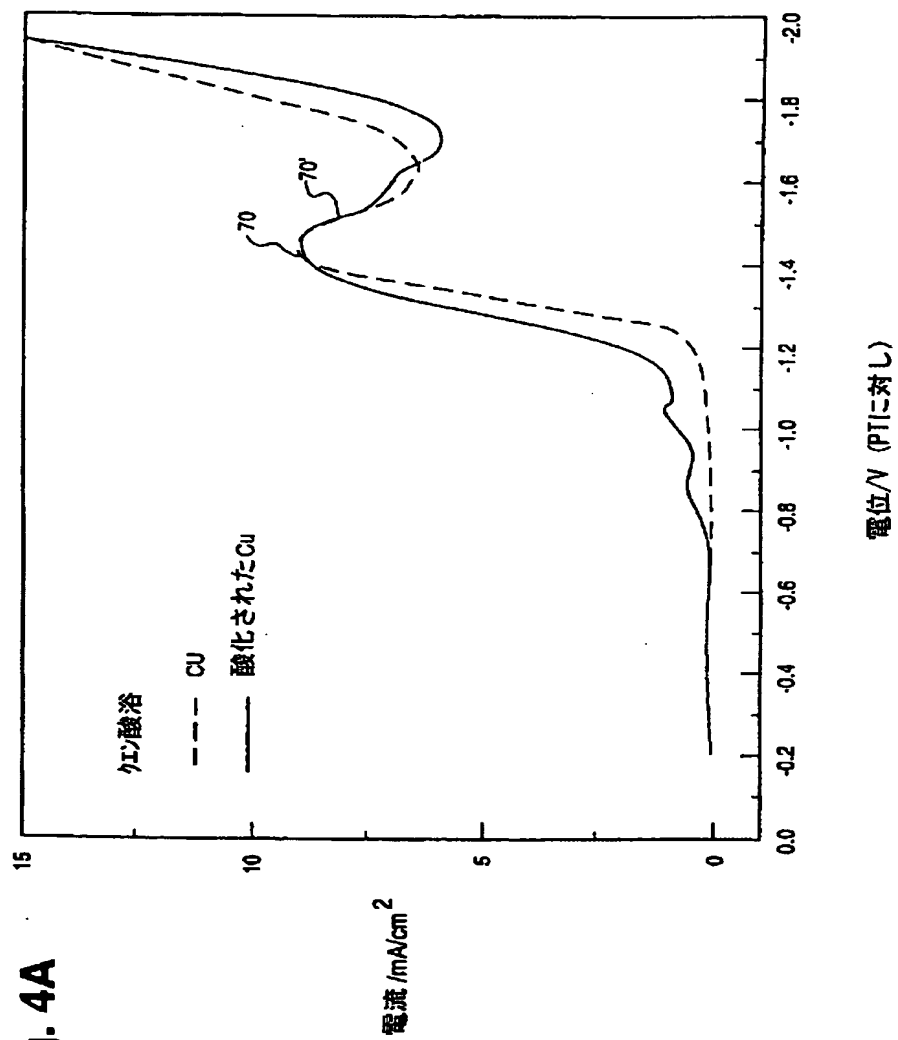


【図3】

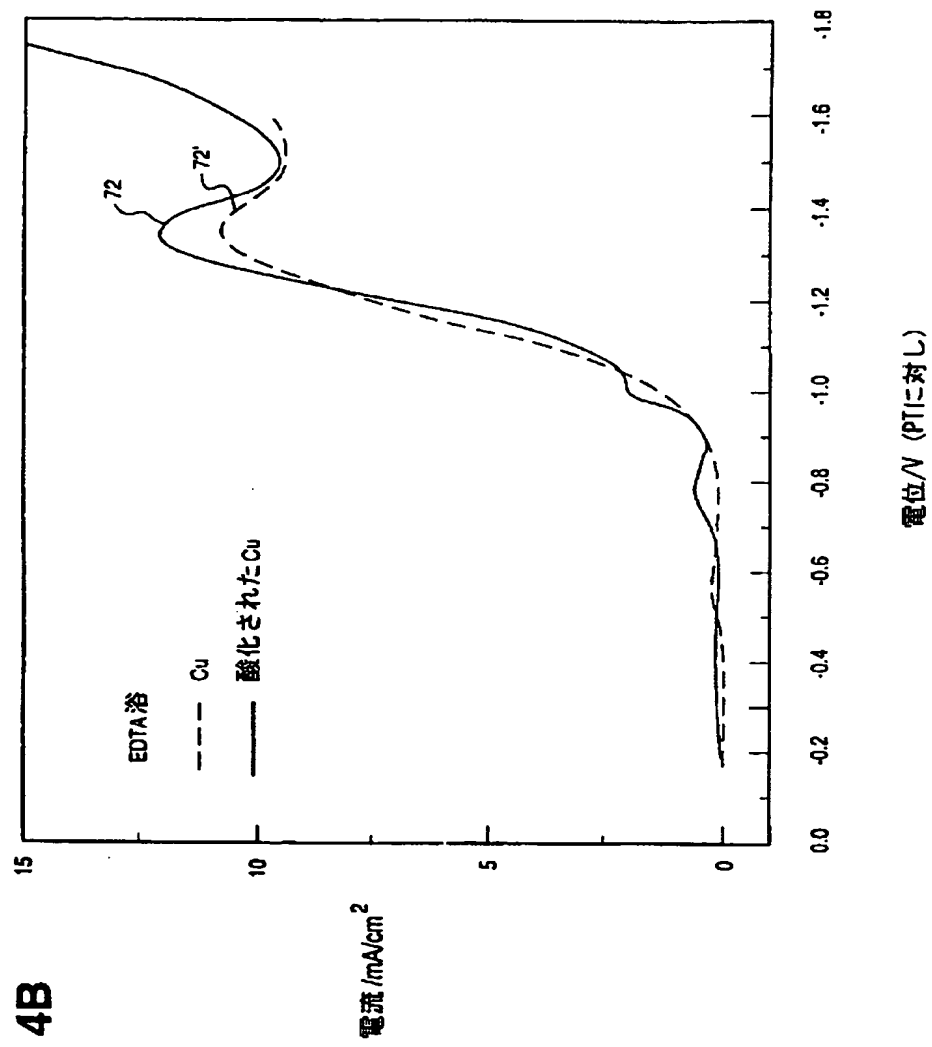
Fig. 3



【図 4 A】

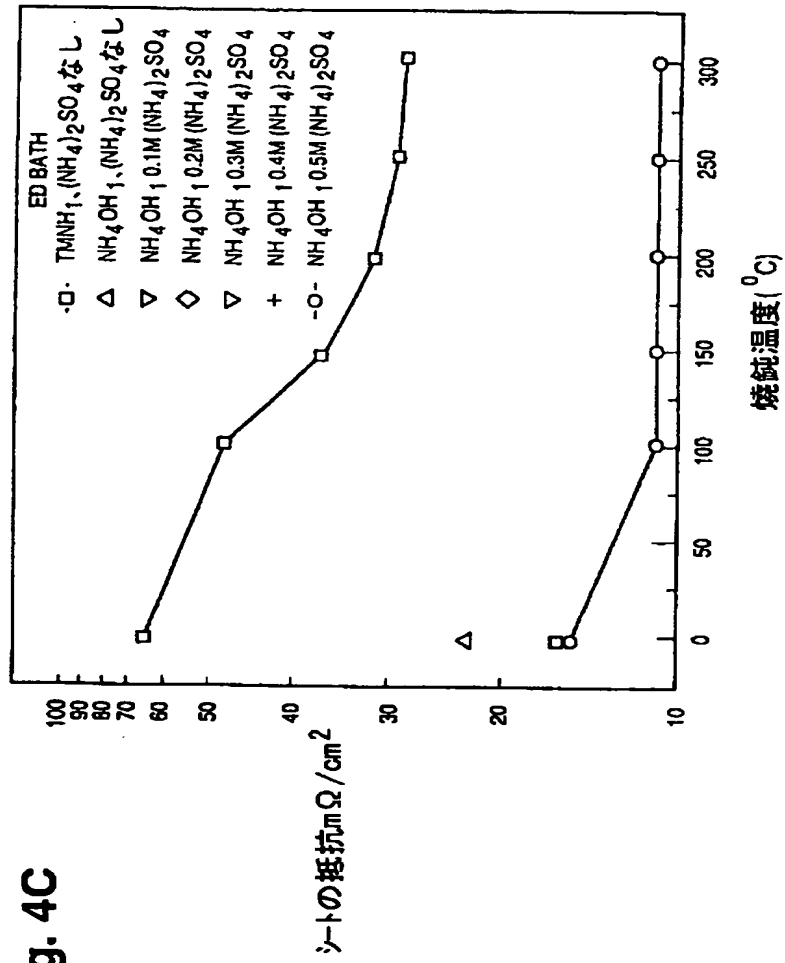


【図4B】

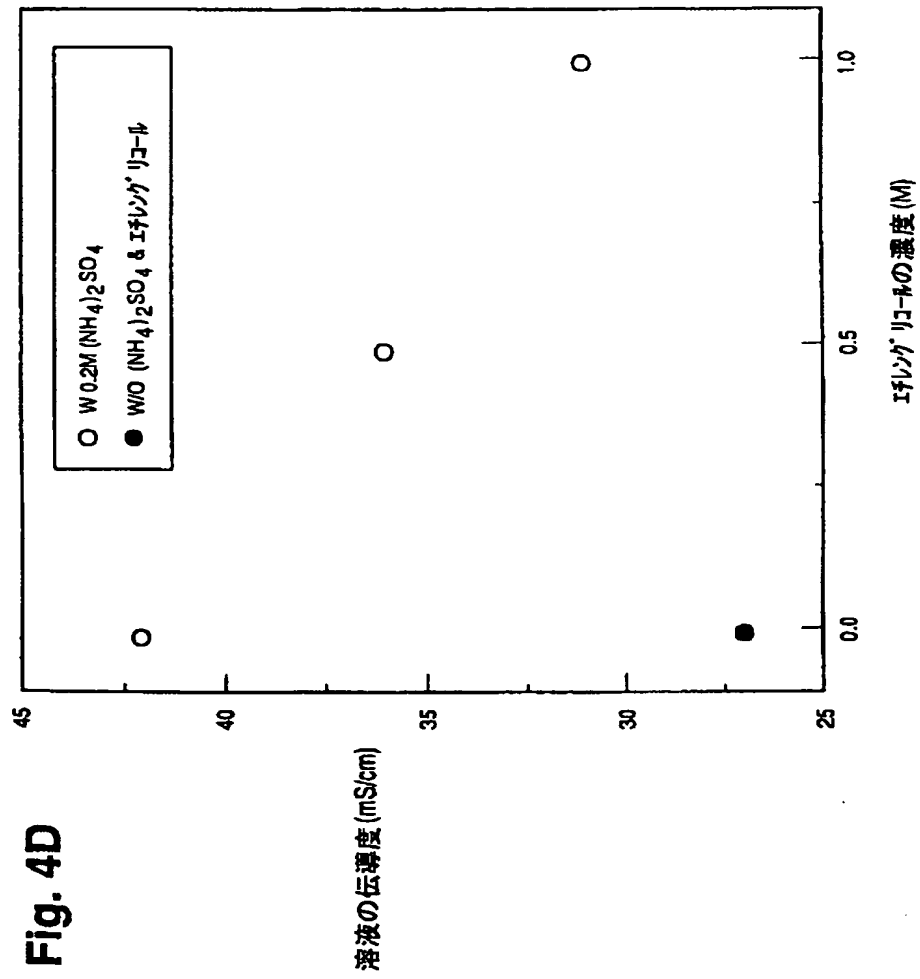


【図4C】

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含みまたは含まない沈着物に対する  
焼鈍温度によるシートの抵抗の変化



【図 4 D】





【図5】

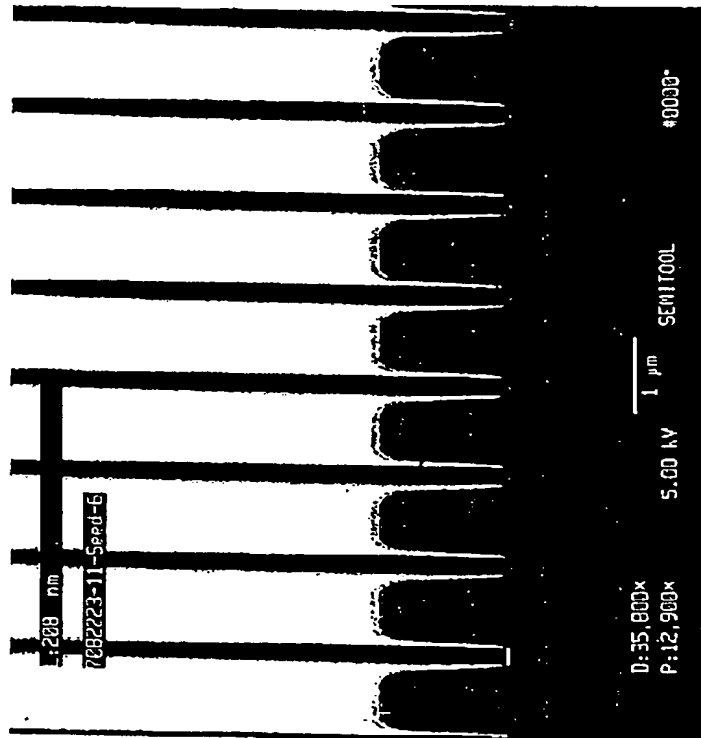


Fig. 5

【図 6 A】

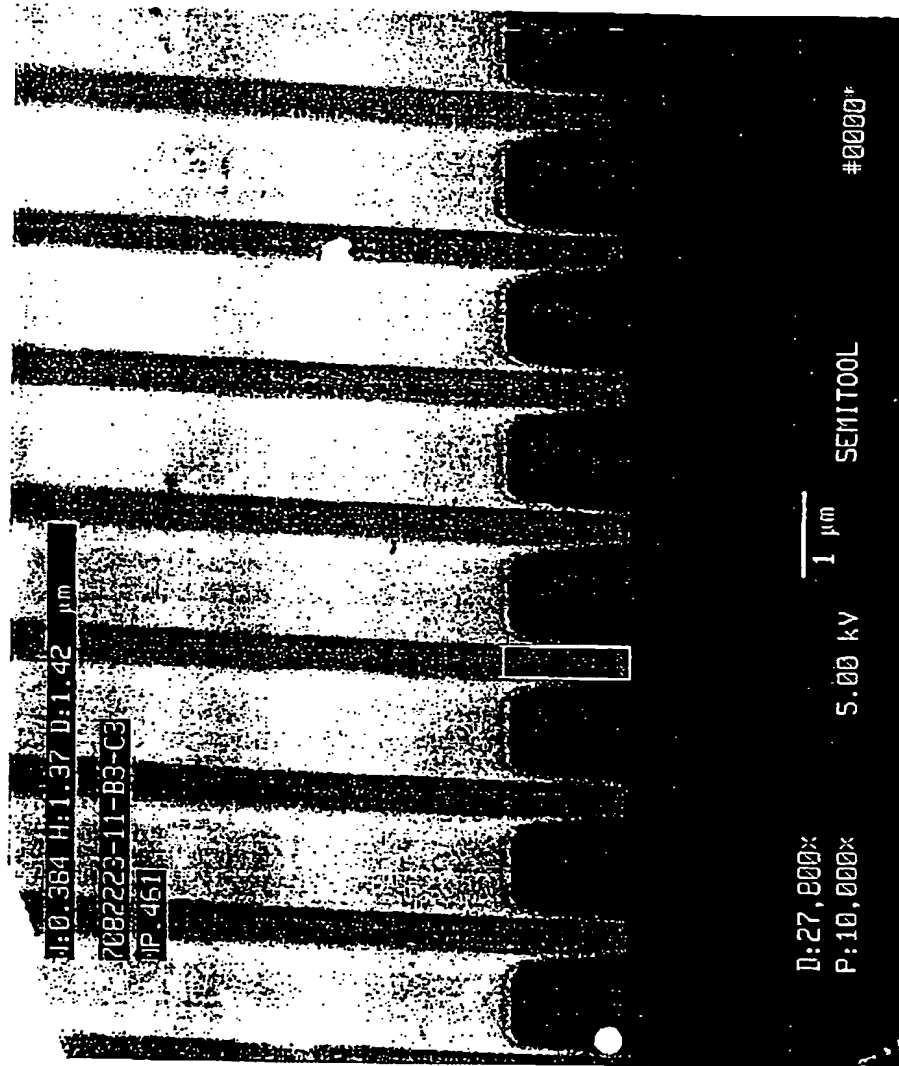


Fig. 6A

【図6B】

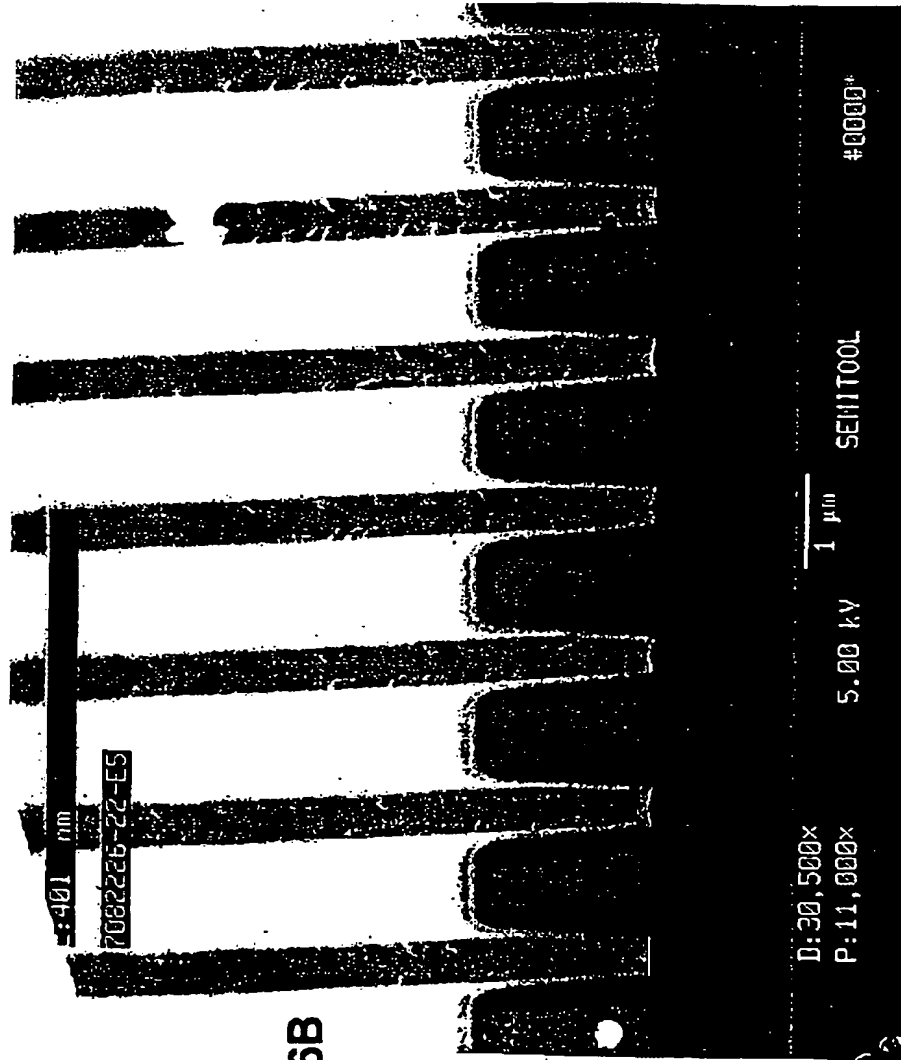
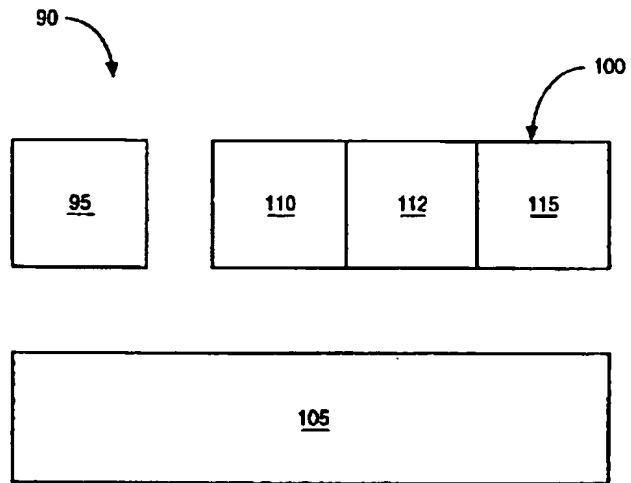


Fig. 6B

【図7】

**Fig. 7**

【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成12年4月17日 (2000. 4. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 発明の名称

【補正方法】 変更

【補正内容】

【発明の名称】 作業部材の上に金属を電解により沈着させる装置および方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一つまたはそれ以上のマイクロ電子装置をその上につくるべき作業部材に金属構造物を被覆する方法において、

以後の電気メッキ操作中に銅を主要金属種として構成要素とさせるのに十分な量の硫酸銅、アルカリ性の電気メッキ浴のpHを少なくとも9.0に上昇させるのに十分な量の水酸化アンモニウム、アルカリ性の電気メッキ浴のpHを安定させるのに十分な量の硼酸、および錯化剤を含むアルカリ性の電気メッキ浴をつくり；

一つまたはそれ以上のマイクロ電子装置をその上につくるべき作業部材をつくり；

該作業部材の少なくとも一つの表面を電気メッキ浴に浸漬し；

作業部材の該少なくとも一つの表面および該電気メッキ浴と電氣的に接触した陽極の間に電気メッキのための電力を与え、これによって該電気メッキ浴を用い作業部材の該少なくとも一つの表面に主として銅から成る金属を電気メッキする工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】 錯化剤はED、EDTAおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 一つまたはそれ以上のマイクロ電子装置をその上につくるべき作業部材に金属構造物を被覆する方法において、

以後の電気メッキ操作中に銅を主要金属種としての構成要素とさせるのに十分な量の硫酸銅、アルカリ性の電気メッキ浴のpHを少なくとも9.0のpHの所で安定させるのに十分な量の硼酸、および水酸化銅が電気メッキ浴から沈殿するのを防ぐのに十分な量の錯化剤を含むアルカリ性の電気メッキ浴をつくり；

一つまたはそれ以上のマイクロ電子装置をその上につくるべき作業部材をつくり；

該作業部材の少なくとも一つの表面を電気メッキ浴に浸漬し；

作業部材の該少なくとも一つの表面および該電気メッキ浴と電氣的に接触した陽極の間に電気メッキのための電力を与え、これによって作業部材の該少なくとも一つの表面に主として銅から成る金属を電気メッキする工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項4】 錯化剤はED、EDTAおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 錯化剤はクエン酸であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項6】 作業部材に金属をを被覆する方法であって、作業部材は側壁によって規定される多数の微小陥没構造（micro-recessed structure）を有する外側表面を含み、且つ該作業部材はさらに該作業部材の少なくとも外側にある表面の部分および多数の微小陥没構造の壁の少なくとも実質的な部分の上に沈着した障壁層を含んでいる方法において、

（a）第1の沈着工程を用い障壁層の外側に極端に薄い金属の種子層をつくり、この際該種子層の厚さはその上に金属を全体的に充填する（bulk-fill）電気メッキを行なうには一般的に不適当な厚さであるようにし、

（b）第1の沈着工程とは異なった第2の沈着工程を用い、さらに余分な1種の付加的な金属を沈着させて強化された種子層をつくることにより該極端に薄い

種子層を強化し、この際該強化された種子層の厚さを、作業部材の内部に分布した実質的にすべての微小陥没構造の側壁上のすべての点において、以後の全体的な充填を行なう電気メッキ工程に適した強化された種子層を与える厚さにする工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項7】 さらに沈着させる余分の金属が銅であることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 極端に薄い種子層は電気メッキ工程を含む方法によって強化されることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項9】 電気メッキ工程はアルカリ性の浴の中で行なわれることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 アルカリ性の浴は金属イオンおよび該金属イオンを錯化する効果をもつ試剤を含んでいることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】 工程(a)でつくられる極端に薄い金属の種子層は物理蒸着法でつくられる請求項6記載の方法。

【請求項12】 工程(a)でつくられる極端に薄い金属の種子層は厚さが約50～約500Åであることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項13】 工程(a)でつくられる極端に薄い金属の種子層は厚さが約100～約250Åであることを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項14】 アルカリ性の浴はEDTA、EDおよび多価カルボン酸から成る群から選ばれる1種またはそれ以上の錯化剤から成る錯化剤を含むことを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項15】 錯化剤はEDTAから成り、浴中のEDTA濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項16】 錯化剤はEDを含み、電解質浴中のEDの濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項17】 錯化剤はEDTAを含み、電解質浴中のEDTAの濃度は0.1～0.4Mの範囲にあることを特徴とする請求項15記載の方法。

【請求項18】 錯化剤はクエン酸を含み、電解質浴中のクエン酸の濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項19】 作業部材に対し酸性浴中で全体的に充填する電気メッキを行なう工程をさらに含んでいることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項20】 アルカリ性の電気メッキ浴中で電気メッキを行なった後、且つ酸性の電気メッキ浴中で全体的に充填する電気メッキを行なう前に、作業部材に対して洗滌を行なう工程をさらに含むことを特徴とする請求項19記載の方法。

【請求項21】 作業部材の上にマイクロサイズの大きさ (micro-sized) の金属構造物を製造するための多数の装置を含む製造ラインの中で該作業部材の表面に金属を被覆するのに使用される多数の装置の中の一つまたはそれ以上の装置において、該一つまたはそれ以上の装置は

第1の沈着工程を用いて作業部材の表面に伝導性の極端に薄い種子層を被覆し、この際該極端に薄い種子層はその上にさらに金属を全体的に電気メッキするには一般的に不適当な公称の厚さをもつようにする装置、および

第1の沈着工程とは異なった第2の沈着工程を用い、伝導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化し、マイクロサイズの大きさの金属構造物の大部分に相当する予め定められた厚さまで強化された、以後の全体的な金属の電気メッキを行なうのに適した厚さをもつ種子層が得られるようにする装置を含んでいることを特徴とする装置。

【請求項22】 該被覆装置はさらに作業部材の障壁層の表面に伝導性の極端に薄い銅の種子層を被覆する装置によって規定されていることを特徴とする請求項21記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項23】 該被覆装置はさらにPVD法を使用して作業部材の障壁層の表面に伝導性の極端に薄い銅の種子層を被覆する装置によって規定されていることを特徴とする請求項21記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項24】 該被覆装置はさらにCVD法を使用して作業部材の障壁層の表面に伝導性の極端に薄い銅の種子層を被覆する装置によって規定されていることを特徴とする請求項21記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項25】 伝導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化する装置はさらに錯化剤を有するアルカリ性の銅浴を用い銅を電気メッキすることにより伝



導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化する装置によって規定されていることを特徴とする請求項22記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項26】 極端に薄い種子層を電気化学的に強化する工程は、少なくとも1.1ボルトにほぼ等しいかそれよりも大きい大きさのメッキ電圧で行なわれることを特徴とする請求項25記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項27】 アルカリ性の浴のpHは約9.0以上であることを特徴とする請求項25記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項28】 錯化剤はEDTAを含んでいることを特徴とする請求項25記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項29】 錯化剤はEDを含んでいることを特徴とする請求項25記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項30】 錯化剤はカルボン酸またはその塩を含んでいることを特徴とする請求項25記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項31】 錯化剤はクエン酸またはその塩を含んでいることを特徴とする請求項30記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項32】 酸性の銅浴を使用して強化された種子層の上に銅の層を全体的に電気メッキする装置をさらに含んでいることを特徴とする請求項25記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項33】 極端に薄い種子層の電気化学的な強化は酸性の銅浴におけるメッキ電圧の大きさよりも大きいメッキ電圧で行なわれることを特徴とする請求項32記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項34】 銅の層をさらに電気化学的に付加する装置へ導入する前に作業部材を洗滌する装置がさらに含まれていることを特徴とする請求項33記載の一つまたはそれ以上の装置。

【請求項35】 一つまたはそれ以上のマイクロ電子装置をその上につくるべき作業部材の上に金属構造物を被覆する方法であって、該作業部材は表面の上に沈着した障壁層を含む方法において、該方法は

(a) 障壁層を完全に被覆するには不十分な厚さをもつ極端に薄い金属の種子層を該障壁層の上につくり、

(b) pHが少なくとも約9.0であり且つ錯化剤で錯化された銅イオンを有するアルカリ性の電解質浴の中で作業部材に対し電解的に銅を沈着させ、極端に薄い銅の種子層の上に付加的に銅を沈着させて該種子層を強化し、障壁層を完全に被覆して全体的な電気メッキに適した強化された種子層をつくる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項36】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層は物理蒸着法によってつくられることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項37】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層の厚さは約50～約500Åであることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項38】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層の厚さは約100～約250Åであることを特徴とする請求項37記載の方法。

【請求項39】 工程(a)でつくられる極端に薄い種子層の厚さは約200Åであることを特徴とする請求項38記載の方法。

【請求項40】 電解質浴中の銅イオンは硫酸銅によって与えられることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項41】 電解質浴中の硫酸銅の濃度は0.03～0.25Mの範囲にあることを特徴とする請求項40記載の方法。

【請求項42】 硫酸銅の濃度は約0.1Mであることを特徴とする請求項40記載の方法。

【請求項43】 銅の錯化剤はEDTA、EDおよびクエン酸から成る群から選ばれる銅の錯化剤から成ることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項44】 錯化剤はEDTAを含み、電解質浴中のEDTAの濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項43記載の方法。

【請求項45】 錯化剤はEDを含み、電解質浴中のEDの濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項43記載の方法。

【請求項46】 錯化剤はEDTAを含み、電解質浴中のEDTAの濃度は0.1～0.4Mの範囲にあることを特徴とする請求項43記載の方法。

【請求項47】 錯化剤はクエン酸を含み、電解質浴中のクエン酸の濃度は0.03～1.0Mの範囲にあることを特徴とする請求項43記載の方法。

【請求項48】 クエン酸の濃度は0.1～0.4Mの範囲にあることを特徴とする請求項47記載の方法。

【請求項49】 酸性の電解質溶液中において作業部材に対しさらに電気化学的に銅を沈着させ、銅の連結構造物をつくるために必要な厚さまで銅の沈着を完成させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項50】 工程(b)の後で且つ酸性の電解質溶液中で電気化学的に銅をさらに沈着させる前に、作業部材を洗滌する工程をさらに含むことを特徴とする請求項49記載の方法。

【請求項51】 水酸化アンモニウムは水酸化テトラメチルアンモニウムの形をしていることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項52】 錯化剤がEDであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項53】 電気メッキ浴はさらに電気メッキされた銅の電気抵抗を減少させるのに十分な量の硫酸アンモニウム、および電気メッキされた銅の均一性を増加させるのに十分な量のエチレングリコールを含んでいることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項54】 酸性の電解質溶液中で作業部材に対してさらに電気メッキを行ない、少なくとも微小陥没構造を実質的に充填するのに必要な厚さまで金属の沈着を完成させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項55】 強化された種子層は、作業部材の内部に分布した実質的にすべての微小陥没構造の側壁上のすべての点において、作業部材の外側にある表面の上の種子層の公称の厚さの約10%以上の厚さをもっていることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項56】 作業部材に金属を被覆する方法において、

(a) 第1の沈着工程を用いて極端に薄い金属の種子層をつくり、この際該第1の沈着工程により極端に薄い金属の種子層を下地層に固定し、また該極端に薄い金属の種子層は以後の全体的な電気メッキ工程には不十分な厚さをもつようにし、

(b) 第1の沈着工程とは異なる第2の沈着工程を用い極端に薄い金属の種子

層の上に1種の付加的な金属を電気化学的に沈着させ、以後の全体的な電気メッキ工程に適した強化された種子層をつくり、

(c) 電解的な沈着工程の沈着速度が極端に薄い種子層を強化するのに使用される工程の沈着速度より大きくなる条件下において強化された種子層の上に金属を電解的に沈着させる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項57】 作業部材の表面に存在する微小陥没構造を金属で充填する方法であって、該作業部材はその少なくとも上方の面の一部および該多数の微小陥没構造の表面の上に沈着した障壁層を含む方法において、該方法は

(a) 物理蒸着法を用いて障壁層の上に極端に薄い金属の種子層をつくり、この際該極端に薄い金属の種子層は下にある障壁層を不十分にしか覆わず、従って微小陥没構造を全体的に充填するような電気メッキには不十分な厚さをもつようにし、

(b) アルカリ性の電気メッキ溶液を用い該極端に薄い金属の種子層の上に付加的な金属を電解的に沈着させることにより極端に薄い種子層を強化し、これによって以後の微小陥没構造を全体的に充填する電気メッキを行なうのに適した強化された種子層をつくる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項58】 酸性の電気メッキ溶液を用い微小陥没構造を金属で全体的に充填する電気メッキを行なう工程をさらに含むことを特徴とする請求項56記載の方法。

【請求項59】 金属を作業部材に被覆する方法であって、該作業部材は側壁によって規定される多数の微小陥没構造をもつ外側にある表面を含み、該作業部材はさらに作業部材の外側にある表面の少なくとも一部および多数の微小陥没構造の壁の少なくとも実質的な部分の上に存在する障壁層を含む方法において、該方法は

(a) 第1の沈着工程を用いて障壁層の外側に極端に薄い金属の種子層をつくり、該種子層は全体的な充填を行なう電気メッキ工程において微小陥没構造を充填するには不十分な公称の厚さをもつようにし、

(b) 第1の沈着工程とは異なった第2の沈着工程を用い付加的な金属を沈着させることにより極端に薄い種子層を強化して強化された種子層をつくり、この

際該付加的な金属は該極端に薄い種子層をつくるのに使用したのと同じ金属を含む金属からつくられ、該強化された種子層は、作業部材の内部に分布した実質的にすべての微小陥没構造の側壁の上のすべての点において、以後の全体的な充填を行なう電気メッキ工程に該作業部材を適するようにする厚さを有するようにし

(c) 強化された種子層の上に金属を全体的に充填する電気メッキを行なって微小陥没構造を充填する工程を含むことを特徴とする方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/06306

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : Please See Extra Sheet. US CL : 205/50, 123, 183, 184, 186, 239, 291, 295, 296 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 205/50, 123, 183, 184, 186, 239, 291, 295, 296 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,639,316 A (CABRAL, Jr. et al.) 17 June 1997, col. 3.	7
Y		8-21
Y	US 3,930,963 A (POLICHETTE et al.) 06 January 1976, cols. 6 and 9.	1-3, 55-56
X	US 3,716,462 A (JENSEN) 13 February 1973, Abstract, cols. 3 and 4.	4-6, 57-59
X	US 5,209,817 A (AHMAD et al.) 11 May 1993, Fig. 4.	53-54
X	US 5,472,592 A (LOWERY) 05 December 1995, cols. 1 and 2.	22, 26
Y		27-35
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 JUNE 1999		Date of mailing of the international search report 07 JUL 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer WESLEY A. NICOLAS Telephone No. (703) 308-0651

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/06306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ---	US 4,959,278 A (SHIMAUCHI et al.) 25 September 1990, cols. 3 and 4.	7, 13-15
Y		12,38-40,45
Y	US 5,116,430 A (HIRAI et al.) 26 May 1992, cols. 1, 3, and 4.	8,12,15,37, 42,45
X ---	US 5,372,848 A (BLACKWELL et al.) 13 December 1994, cols. 4 and 4.	7-8,13-14, 36-40
Y		9-12,15-21,40-52
X	US 5,549,808 A (FAROOQ et al.) 27 August 1996, col. 4.	7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/06306

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/06306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
IPC (6):

C25D 3/58, 3/38, 7/00, 5/02; B41M 5/20; H01M 4/02; H01L 21/288, 21/445; C23C 28/00, 28/02

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-3, and 53-56, drawn to electroplating solution and process.  
Group II, claim(s) 4-6, and 57-59, drawn to electroplating solution and process.  
Group III, claim(s) 7-21 and 53-54, drawn to process and product.  
Group IV, claims 22-32, drawn to manufacturing apparatus and process.

The inventions listed as Groups I, II, III, and IV do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

All the groups are directed to a method or apparatus for plating, but each group has a different special technical feature not shared by the remaining groups.

Group I is directed toward an electroplating solution and process for applying an electroplate which has the special technical features of a bath comprising a copper sulfate, ammonium sulfate, a complexing agent, and ethylene glycol which are not shared by any of the remaining groups.

Group II is directed toward an electroplating solution and process for applying an electroplate which has the special technical features of a bath comprising a copper sulfate, boric acid, a complexing agent which are not shared by any of the remaining groups.

Group III is directed toward a process and product which has the special technical features of an ultra thin metal seed layer of less than about 500 Angstroms, and an additional metal which enhances the ultra thin seed layer which is greater than about 10 % of the nominal seed layer thickness not shared by any of the remaining groups.

Group IV is directed toward a process and apparatus which has the special technical features of an ultra thin metal seed layer of less than about 500 Angstroms, and an additional metal which enhances the ultra thin seed layer which comprises an alkaline bath, copper ions, and a complexing agent not shared by any of the remaining groups.

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 L 21/445		H 0 1 L 21/445	
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, SG, US		
Fターム(参考)	4K023 AA19 BA06 CA09 CB03 CB13 DA02 DA04 DA06 DA07 4K024 AA09 AB02 AB15 BB12 CA01 CA02 CA03 CA06 4K044 AB10 BA06 BB03 CA13 CA14 CA18 4M104 BB04 BB05 BB32 BB33 CC01 DD33 DD43 DD78 FF13 FF18 FF22 HH00 HH16		

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第4区分  
 【発行日】平成18年8月10日(2006.8.10)

【公表番号】特表2002-506927(P2002-506927A)  
 【公表日】平成14年3月5日(2002.3.5)  
 【出願番号】特願2000-536908(P2000-536908)  
 【国際特許分類】

C 2 5 D	3/38	(2006.01)
C 2 3 C	28/00	(2006.01)
C 2 3 C	28/02	(2006.01)
C 2 5 D	7/12	(2006.01)
H 0 1 L	21/288	(2006.01)
H 0 1 L	21/445	(2006.01)

【F I】

C 2 5 D	3/38	1 0 1
C 2 3 C	28/00	
C 2 3 C	28/02	
C 2 5 D	7/12	
H 0 1 L	21/288	M
H 0 1 L	21/445	

【手続補正書】  
 【提出日】平成18年6月13日(2006.6.13)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

作業部材に金属を被覆する方法であって、作業部材は側壁によって規定される多数の微小陥没構造 (micro-recessed structure) を有する外側の表面を含み、且つ該作業部材はさらに該作業部材の少なくとも外側の表面の部分及び多数の微小陥没構造の壁の少なくとも実質的な部分の上に沈着した金属メッキ (metallized) 層を含んでおり、ここで該金属メッキ層がその上に金属を全体的に充填する電気メッキ (bulk-fill electroplating) を行なうには一般的に不適当な物理的性質であるようにされている、方法であり、

(a) 作業部材及び金属メッキ層を、主要種としての金属イオン源を含む電気化学浴に曝して、以後の金属を全体的に充填する電気メッキを行うに適した強化された層を形成するのに十分な条件下で該主要金属種を該金属メッキ層上に電気化学的に沈着させ、この際該強化された種子層の厚さを、作業部材の内部に分布した実質的にすべての微小陥没構造の側壁上のすべての点において、以後の金属を全体的に充填を行う電気メッキ工程に適した強化された種子層を与える厚さにする工程；及び

(b) 強化された層の上に金属を全体的に充填する電気メッキを行って微小陥没構造を充填する工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

上記金属メッキ層が外側の表面上の (over the exteriorly disposed surface) 500Å 以下の厚さを有する請求項1に記載の方法

【請求項3】

上記強化層において、作業部材の内部に分布した実質的にすべての微小陥没構造の側壁上のすべての点における厚さが、該強化層の外側の表面上での厚さの10%以上である請求項1記載の方法。

【請求項4】

付加的金属 (additional metal) が銅である請求項1記載の方法。

【請求項5】

金属メッキ層が極端に薄い種子層であって、該種子層が電気メッキ段階を含む方法で強化される請求項1記載の方法。

【請求項6】

電気メッキ段階がアルカリ浴中で行われる請求項5記載の方法。

【請求項7】

アルカリ浴が金属イオンと該金属イオンを錯化する効果を有する薬剤を含む請求項6記載の方法。

【請求項8】

ステップ(a)で形成される極端に薄い金属種子層が物理蒸着法で形成される請求項5記載の方法。

【請求項9】

極端に薄い金属種子層の厚さが約50から約500Åである請求項5記載の方法。

【請求項10】

極端に薄い金属種子層の厚さが約100から約250Åである請求項5記載の方法。

【請求項11】

アルカリ浴が四酢酸エチレンジアミン、エチレンジアミン及びポリカルボン酸の中から選択される1以上の錯化剤を含む請求項6記載の方法。

【請求項12】

錯化剤が四酢酸エチレンジアミンを含み、浴中の四酢酸エチレンジアミンの濃度が0.03から1.0 Mの範囲である請求項11記載の方法。

【請求項13】

錯化剤がエチレンジアミンを含み、浴中のエチレンジアミンの濃度が0.03から1.0 Mの範囲である請求項9記載の方法。

【請求項14】

錯化剤が四酢酸エチレンジアミンを含み、四酢酸エチレンジアミンの濃度が0.1から0.4 Mの範囲である請求項13の方法。

【請求項15】

錯化剤がクエン酸を含み、浴中のクエン酸の濃度が0.03から1.0 Mの範囲である請求項1記載の方法。

【請求項16】

作業部材を酸性浴中で全体的に充填する電気メッキ工程に供することをさらに含む請求項6記載の方法。

【請求項17】

作業部材を、アルカリ性電気メッキ浴中の電気メッキ後であって酸性電気メッキ浴中の全体的に充填する電気メッキの前に、更に洗じょう (rinsing) 工程に供することをさらに含む請求項16記載の方法。

【請求項18】

(a) 金属メッキ層が蒸着で形成された種子層であって、該種子層の厚さが障壁層を覆うのに不十分な厚さであり、

(b) 作業部材及び金属メッキ層を電気化学浴に曝して強化金属メッキ層を形成し、ここで作業部材はアルカリ性電解浴中でウェットな電気化学銅沈着工程に供され該浴はpHが少なくとも約9.0であって銅イオンが錯化剤により錯化されており、付加的銅 (additional copper) が極端に薄い銅種子層に沈着して種子層が強化され完全に障壁層を覆う結果、全体電気メッキ (bulk electroplating) に適した種子層を形成する

請求項1記載の方法。

【請求項19】

極端に薄い種子層が厚さ約50 から約500Åである請求項18記載の方法。

【請求項20】

極端に薄い種子層が厚さ約100 から約250Åである請求項18記載の方法。

【請求項21】

ステップ(a)で形成された極端に薄い種子層が厚さ約200Åである請求項18記載の方法。

【請求項22】

銅錯化剤が四酢酸エチレンジアミン、エチレンジアミン及びクエン酸から選択される銅錯化剤を含む請求項18記載の方法。

【請求項23】

錯化剤が四酢酸エチレンジアミンを含み電解質浴中の四酢酸エチレンジアミンの濃度が0.03から1.0 Mの範囲にある請求項22記載の方法。

【請求項24】

錯化剤がエチレンジアミンを含み電解質浴中のエチレンジアミンの濃度が0.03から1.0 Mの範囲にある請求項22記載の方法。

【請求項25】

全体的に充填する電気メッキ手順が、作業部材をさらに酸性電解液中の電気化学銅沈着工程に供して、銅連結構造を形成するのに必要な厚さまでの銅沈着を完了することを含む請求項18記載の方法。

【請求項26】

金属メッキ層が第1の沈着工程により沈着した極端に薄い金属種子層を含み、第1の沈着工程が該極端に薄い金属種子層を下地層に固定させ、該極端に薄い金属種子層はその上に金属を全体的に電解沈着するには一般的に不適当な物理的性質であるようにされており、さらに

(a) 作業部材を、該種子層が錯化剤により錯化された銅イオンを含むアルカリ性電解浴に曝されて付加的銅が極端に薄い金属種子層に沈着する結果として強化種子層を提供するような、上記第1の沈着工程と異なる電気化学的銅沈着工程に供し、該種子層を強化する工程；及び

(b) 電解的な沈着工程の沈着速度が極端に薄い種子層を強化するのに使用される工程の沈着速度より大きくなる条件下において強化された種子層の上に金属を電解的に沈着させる工程

を含む請求項1記載の方法。

【請求項27】

付加的金属が銅である請求項26記載の方法。

【請求項28】

電解質浴中の銅イオンが硫酸銅により与えられる請求項27記載の方法。

【請求項29】

電解質浴中の硫酸銅の濃度が0.03 から0.25Mの範囲である請求項28記載の方法。

【請求項30】

硫酸銅の濃度が約0.1Mである請求項29記載の方法。

【請求項31】

極端に薄い種子層が作業部材表面に沈着した障壁層上に形成されている請求項26記載の方法。

【請求項32】

電気機械的沈着(electromechanical deposition)段階がアルカリ性浴中で行われる請求項26記載の方法。

【請求項33】

アルカリ性電解質浴のpHが少なくとも9.0である請求項32記載の方法。

【請求項34】

アルカリ性浴が金属イオンと金属イオンを錯化する効果を有する薬剤を含む請求項32記載の方法。

【請求項35】

極端に薄い金属種子層が物理蒸着法により形成される請求項26記載の方法。

【請求項36】

極端に薄い金属種子層の厚さが500Å以下である請求項26記載の方法。

【請求項37】

極端に薄い金属種子層の厚さが100から250Åである請求項36記載の方法。

【請求項38】

極端に薄い金属種子層の厚さが200Åである請求項37記載の方法。

【請求項39】

錯化剤が四酢酸エチレンジアミン、エチレンジアミン及びポリカルボン酸から選択される1以上の錯化剤を含む請求項34記載の方法。

【請求項40】

錯化剤が四酢酸エチレンジアミンを含み、浴中の四酢酸エチレンジアミンの濃度が0.03から1.0 Mの範囲にある請求項39記載の方法。

【請求項41】

錯化剤がエチレンジアミンを含み、電解質浴中のエチレンジアミンの濃度が0.03から1.0 Mの範囲にある請求項39記載の方法。

【請求項42】

錯化剤が四酢酸エチレンジアミンを含み、四酢酸エチレンジアミンの濃度が0.1から0.4 Mの範囲にある請求項39記載の方法。

【請求項43】

錯化剤がクエン酸を含み、浴中のクエン酸の濃度が0.03から1.0 Mの範囲にある請求項39記載の方法。

【請求項44】

作業部材に対しさらに電気化学的に銅を沈着させる段階は酸性の電解質溶液中で行われ、銅の連結構造物を形成するのに必要な厚さにまでの金属沈着を完了する請求項26記載の方法。

【請求項45】

アウトライン (outline) 浴中の電気化学的沈着の後で且つ酸性の電解質溶液中でさらに電気化学的に銅を沈着させる工程の前に、作業部材を洗じようする工程をさらに含む請求項44記載の方法。

【請求項46】

強化された種子層は、作業部材の内部に分布した実質的にすべての微小陥没構造の側壁上のすべての点において、作業部材の外側の表面上の強化種子層の厚さの10%以上の厚さである請求項26記載の方法。

【請求項47】

金属メッキ連結構造を、マイクロ装置 (microdevices) 形成に用いられる作業部材の表面に被覆する (applying) 装置であり、ここで伝導性金属メッキ層が作業部材上に予め被覆されており該金属メッキ層が金属メッキ連結構造を全体電気化学沈着するには一般的に不適當な物理的性質を持つ、装置であって、

付加的伝導物質を沈着することにより電気化学的に該伝導性金属メッキ層を強化し、該強化金属メッキ層を以後の金属メッキ連結構造の電解的被覆 (electrolytic application) に適するようにさせた第1の処理ステーション；及び

作業部材の該強化金属メッキ層を受容するように位置しており、該強化金属メッキ層上に連結金属メッキの全体を電解的に沈着させるように (for electrolytically depositing a bulk portion of the interconnect metallization)

された第2の処理ステーション

を含む装置。

**【請求項48】**

第1の処理ステーションが伝導性の極端に薄い種子層をウエットな電気化学的第2の沈着工程により電気化学的に強化するようにさせてあり、該第2の沈着工程では該種子層上に付加的金属が沈着されて強化された種子層が以後の金属の全体的電気メッキに適するようにされ；且つ

第2の処理ステーションが強化された種子層を含む作業部材を受容するよう  
うに位置され、該強化金属メッキ層上に金属の全体を電気化学的に沈着させるように(f  
or electrochemically depositing a bulk portion of metal)された  
請求項47記載の装置。

**【請求項49】**

作業部材の障壁層表面に伝導性の極端に薄い銅種子層をPVD工程により被覆する手段を  
さらに含む請求項48記載の装置。

**【請求項50】**

作業部材の障壁層表面に伝導性の極端に薄い銅種子層をCVD工程により被覆する手段を  
さらに含む請求項48記載の装置。

**【請求項51】**

第1処理ステーションが、錯化剤を有するアルカリ性の銅浴を用いて銅を電気メッキす  
る手段をさらに含む請求項48記載の装置。

**【請求項52】**

金属沈着ツール(tool)であって伝導性の極端に薄い種子層を作業部材の表面  
に被覆させるようにされたツールをさらに含む請求項47記載の装置。

**【請求項53】**

第1の処理ステーションが作業部材の障壁層表面に予め被覆された伝導性の極端に薄い  
銅種子層を強化するようにされている請求項47又は請求項52記載の装置。

**【請求項54】**

第1の処理ステーションが作業部材の障壁層表面にPVD工程により予め被覆された伝導性  
の極端に薄い銅種子層を強化するようにされている請求項47又は請求項52記載の装置。

**【請求項55】**

第1の処理ステーションが作業部材の障壁層表面にCVD工程により予め被覆された伝導性  
の極端に薄い銅種子層を強化するようにされている請求項47又は請求項52記載の装置。

**【請求項56】**

第1の処理ステーションが、錯化剤を有するアルカリ性銅浴を用いた電気化学的銅沈着  
により伝導性の極端に薄い種子層を電気化学的に強化するための手段によってさらに規定  
される請求項52記載の装置。

**【請求項57】**

極端に薄い種子層の電気化学的強化が少なくとも約1.1ボルト以上のメッキ電圧で行わ  
れる請求項47又は請求項56記載の装置。

**【請求項58】**

アルカリ浴のpHが9.0以上である請求項47又は請求項56記載の装置。

**【請求項59】**

錯化剤が四酢酸エチレンジアミンを含む請求項47又は請求項56記載の装置。

**【請求項60】**

錯化剤がエチレンジアミンを含む請求項47又は請求項56記載の装置。

**【請求項61】**

錯化剤がカルボン酸またはその塩を含む請求項47又は請求項56記載の装置。

**【請求項62】**

錯化剤がクエン酸またはその塩を含む請求項47又は請求項56記載の装置。

**【請求項63】**

酸性銅浴を用いた電気化学的銅沈着により伝導性の極端に薄い種子層の上に電気化学的  
にさらなる銅層を加える手段をさらに含む請求項52記載の装置。

【請求項64】

極端に薄い種子層の電気化学的強化が酸性銅浴におけるメッキ電圧を超える大きさのメッキ電圧で行われる請求項63記載の装置。

【請求項65】

作業部材を、電気化学的にさらに銅層を加える手段に導入する前に洗じようする手段をさらに含む請求項64記載の装置。